



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11185763 A**(43) Date of publication of application: **09 . 07 . 99**

(51) Int. Cl.

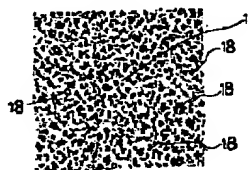
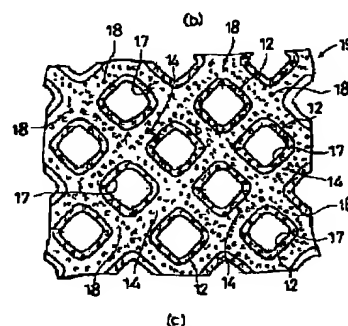
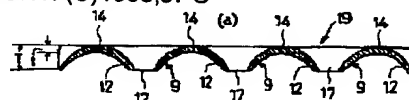
H01M 4/70
H01M 4/66
(21) Application number: **09357805**(22) Date of filing: **25 . 12 . 97**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**
 (72) Inventor:
AIDA YOSHIO
IIDA MAMORU
TAKAYANAGI TAKEO
OGAWA MASAHIKO
MORIWAKI YOSHIO
NAKATSUKA SABURO
**(54) ELECTRODE CORE PLATE FOR BATTERY,
 MANUFACTURE THEREOF, AND BATTERY**
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a core plate with a high active material retaining performance and a high current collecting characteristic and without no fear of generating an internal short-circuit by forming a plurality of through holes and a fine uneven surface by etching, on a conductive metal flat plate having a plurality of projections and curved surfaces which are formed by pressure forming work.

SOLUTION: A thin wall part of a projection 9 is corrosionwise removed by etching of a metal flat plate having a hollow projection and a curved surface which are formed by double-face type pressure forming means comprising a punch and a die, and thereby a fine hole is enlarged and deformed into a through hole 17 and a plurality of fine projective and recessed parts 18 are formed on the curved surface part 14 and an inclined surface part 12. In this way an electrode core plate 19 is provided without a pointed part or bur-formed part. With the fine projecting and recessed parts and through holes the bonding force and adhering force to active material are improved. It is preferable that the thickness T of the plate 19 is not more than 3 times that (t) of the original flat plate while the material may be selected from Fe, Cu, Ni, Al, or an alloy mainly

composed of any one of them, and the impurities such as Si C or the like should be not more than 0.2 wt. %.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



特開平11-185763

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/70
4/66H 0 1 M 4/70
4/66A
A

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-357805

(22) 出願日 平成9年(1997)12月25日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 合田 佳生

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 飯田 守

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 高柳 威夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石原 勝

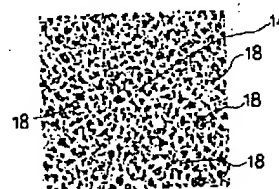
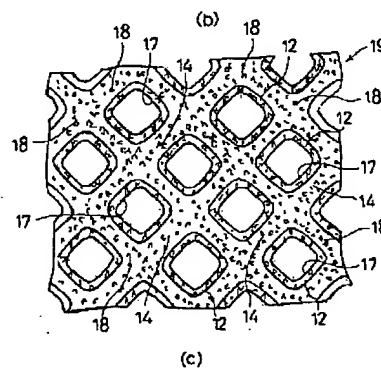
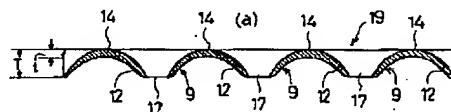
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用電極芯板とその製造方法および電池

(57) 【要約】

【課題】 活物質の保持能力および集電性が共に高く、高エネルギー密度化を達成でき、内部ショートが発生のおそれの無い電極芯板とその製造方法および前記電極芯板を用いた電池を提供する。

【解決手段】 第1の工程において、第1の成型型1の多数のポンチ部3と、第2の成型型2の多数のダイ部4とにより、導電性を有する薄い金属平板7を加圧成形加工して、金属平板7に、その一面側に突出する中空の多数の突起部9と、この各突起部9の各間位置で突起部9とは逆方向に湾曲する湾曲面部14とを形成する。第2の工程において、多数の突起部9と湾曲面部14とを形成した金属平板7を化学エッチングまたは電解エッチングすることにより、各突起部9の先端の薄肉部11をそれぞれ腐食除去して多数の貫通孔17を形成するとともに、全表面に腐食による無数の微細凹凸部18を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活物質を保持して集電作用を行う電池用電極芯板を製造する方法において、

第 1 の成形型に配設した円錐型または多角錐型の多数のポンチ部と、第 2 の成形型に配設した前記ポンチ部に対応する凹形の多数のダイ部とにより、導電性を有する薄い金属平板を加圧成形加工して、前記金属平板に、その一面側に突出する中空の多数の突起部と、この各突起部の各間位置で前記突起部とは逆方向に湾曲する湾曲面部とを形成する第 1 の工程と、多数の前記突起部と前記湾曲面部とを形成した前記金属平板を化学エッチングまたは電解エッチングすることにより、前記各突起部の先端の薄肉部をそれぞれ腐食除去して多数の貫通孔を形成するとともに、全表面に腐食による無数の微細凹凸部を形成する第 2 の工程と、を有していることを特徴とする電池用電極芯板の製造方法。

【請求項 2】 活物質を保持して集電作用を行う電池用電極芯板を製造する方法において、

第 1 の成形型に交互の配置で設けた円錐型または多角錐型の多数の第 1 のポンチ部および凹形の多数の第 1 のダイ部と、第 2 の成形型に設けた前記第 1 のポンチ部に対応する凹形の多数の第 2 のダイ部および前記第 1 のダイ部に対応する円錐型または多角錐型の第 2 のポンチ部とにより、導電性を有する薄い金属平板を加圧成形加工して、前記金属平板に、その両面側に交互に突出する中空の多数の突起部と、この各突起部の各間位置において前記突起部とは逆方向に湾曲する湾曲面部とを形成する第 1 の工程と、多数の前記突起部と前記湾曲面部とを形成した前記金属平板を化学エッチングまたは電解エッチングすることにより、前記各突起部の先端の薄肉部をそれぞれ腐食除去して多数の貫通孔を形成するとともに、全表面に腐食による無数の微細凹凸部を形成する第 2 の工程と、を有していることを特徴とする電池用電極芯板の製造方法。

【請求項 3】 第 1 の工程は、共にローラープレス形態となって互いに係合しながら回転する第 1 の成形型と第 2 の成形型との間に、一定速度で移送される金属平板を導入して、前記金属平板に中空の多数の突起部と前記突起部とは逆方向に湾曲する多数の湾曲面部とを連続的に形成するようにした請求項 1 または 2 に記載の電池用電極芯板の製造方法。

【請求項 4】 第 2 の工程の終了後に、多数の突起部と湾曲面部とが形成された金属平板を両面から加圧加工して、前記湾曲面部の一部分を平面状に加工するようにした請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の電池用電極芯板の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 に記載の製造方法により製造された電池用電極芯板であって、

導電性の金属平板に、一面側に突出する突起部と、この突起部の内部において前記金属平板の厚み方向に穿孔された貫通孔と、前記突起部の各間において突起部とは逆方向に向け湾曲した湾曲面部と、全表面に分布する多数の微細凹凸部とが設けられていることを特徴とする電池用電極芯板。

【請求項 6】 請求項 2 に記載の製造方法により製造された電池用電極芯板であって、

導電性の金属平板に、両面側に交互に突出する突起部と、この突起部の内部において前記金属平板の厚み方向に穿孔された貫通孔と、前記各突起部の基幹部において突起部とは逆方向に向け湾曲した湾曲面部と、全表面に分布する多数の微細凹凸部とが設けられていることを特徴とする電池用電極芯板。

【請求項 7】 多数個の貫通孔が格子状の二次元的配置で規則的に分布している請求項 5 または 6 に記載の電池用電極芯板。

【請求項 8】 貫通孔の孔形状が円形または多角形である請求項 5 ないし 7 のいずれかに記載の電池用電極芯板。

【請求項 9】 電池用電極芯板の厚さが前記金属平板の元の厚さの 3 倍以下に設定されている請求項 5 ないし 8 のいずれかに記載の電池用電極芯板。

【請求項 10】 電池用電極芯板の厚さを $X \mu m$ 、開孔率を $Y\%$ としたとき、 $20 \leq X \leq 50$ であり、かつ $Y \leq X + 10$ である請求項 5 ないし 9 のいずれかに記載の電池用電極芯板。

【請求項 11】 金属平板を構成する導電性材料が、Fe, Cu, Ni, Al のいずれかの金属またはこれらの金属を主体とする合金のいずれかである請求項 5 ないし 10 のいずれかに記載の電池用電極芯板。

【請求項 12】 金属平板を構成する導電性材料は、これに含まれる不純物元素である Si, C がそれぞれ 0.2 wt % 以下に制限されている請求項 11 に記載の電池用電極芯板。

【請求項 13】 金属平板を構成する導電性材料は、その少なくとも一部分が金属材料、無機物または有機物のうちのいずれかの別材料と一体化されている請求項 5 ないし 12 のいずれかに記載の電池用電極芯板。

【請求項 14】 請求項 5 ないし請求項 13 のいずれかの電池用電極芯板の両面から活物質を充填して電極板を形成し、この電極板を少なくとも正極板または負極板のいずれかとして構成した電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種の一次電池や、主としてポリマー電解質二次電池、非水系リチウム二次電池、アルカリ二次電池などに代表される各種の二次電池に用いる正、負の電極板の構成素材である電極芯板とそれを製造する方法および前記電極芯板を用いた電

池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポータブル機器などに用いられている一次電池としては、マンガン乾電池、アルカリマンガン乾電池およびリチウム電池が主体であり、二次電池としては、ニッケル・カドミウム蓄電池およびニッケル・水素蓄電池が従来から多用されてきたが、近年では、より軽量であることを特徴とする有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池や、ポリマー電解質を用いたリチウム二次電池或いは固体電解質を用いたリチウム二次電池が用

いられ始めている。

【0003】これらの電池には、近年において特に高エネルギー密度化の性能が求められており、小型化や軽量化の指標である体積エネルギー密度 (Wh/l) や重量エネルギー密度 (Wh/kg) の高い電池の出現が待望されている。電池のエネルギー密度を決める要素としては、発電要素を構成する正電極や負電極の活物質が主となるが、電極板における活物質を保持して集電を行う電極芯板の改善も重要な課題となる。すなわち、電極芯板において、電極反応利用率に関わる集電性の確保や、活物質の保持能力を損なうことなく薄型化や軽量化を図ることができれば、電池としてのエネルギー密度を向上させることが可能となる。

【0004】従来の代表的な電極芯板としては、焼結基板、発泡状金属多孔体基板、植毛基板、穴開き波形加工基板、パンチングメタル基板、エキスパンドメタル基板および金属箔基板などがある。このうち、前者の焼結基板、発泡状金属多孔体基板、植毛基板および穴開き波形加工基板の四種の基板は、いずれも加工後の電極の厚みが0.5mm以上となる比較的厚いものを対象としている。一方、後者のパンチングメタル基板、エキスパンドメタル基板および金属箔基板の三種の基板は、いずれも加工後の電極の厚みが相対的に薄いものを対象としている。

【0005】焼結基板は、ニッケルなどの金属粉末を基板状に焼結したものであり、焼結体の空孔部分に活物質を充填して、例えば、アルカリ蓄電池の正電極などに使用されている。この焼結基板は電極板としての集電性や活物質の保持能力などが特に優れている長所がある。発泡状金属多孔体基板は、ニッケルなどの金属をスポンジ状の三次元多孔体としたもので、現在では高容量のアルカリ蓄電池の正電極などに採用されている。また、植毛基板は金属シートの表面上に繊維状金属を植毛したものである。穴開き波形加工基板は、特開平7-130370号公報および特開平7-335208号公報などに開示されたもので、金属板の片面もしくは両面から穿孔した孔の周囲にバリを形成したのちに、さらに波形に成形したものであり、活物質を塗着する塗着式電極に採用することにより、電極としての集電性や活物質の保持能力などの改善が期待されるものである。

【0006】パンチングメタル基板は金属板に金型パンチで孔加工を施したものであり、エキスパンドメタル基板は金属板をラス加工したものである。これらの基板は、いずれも比較的安価であることから、電極芯材として多用されている。金属箔基板は、Al, Cuなどの金属箔を電極芯板として用いるものであり、電極芯板として薄いという特徴を有しているため、リチウム二次電池などに薄型の電極板用として多用されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このような電極芯板には、集電性が高いこと、活物質の保持能力が高いこと、セパレータを突き破ることによる正、負極間での内部ショートが発生させるような先端が尖鋭形状の突起やバリが存在しないこと、高エネルギー密度化のために体積が小さいこと、電解液やガスが適度に流通できることなどの電極板としての性能と、安価で、且つ高い量産性を有することとの要件が求められている。しかしながら、上記の各電極芯板には、上述の種々の要件をバランス良く満足するものが存在しない。

【0008】すなわち、焼結基板は、基材の体積比率が高いことから、電極板の高エネルギー密度化に不向きである上に、高価である。発泡状金属多孔体基板および植毛基板は、いずれも比較的高価であり、金属の突起物により内部ショートし易い欠点をそれぞれ有している。穴開き波形加工基板は、活物質を突起やバリで保持することから、活物質との結合度が比較的弱く、しかも、穴周囲のバリによって内部ショートし易い欠点がある。パンチングメタル基板およびエキスパンドメタル基板は、いずれも平面状の比較的単純な形状であるために、集電性や活物質の保持能力などが劣る。金属箔基板は、基本的に孔が存在しないために、電解液の液回りや、電極板としての集電性或いは活物質の保持能力などの点に課題がある。

【0009】そこで、本発明は、活物質の保持能力および集電性が共に高く、高エネルギー密度化を達成でき、内部ショートが発生のおそれの無い電極芯板とその製造方法および前記電極芯板を用いた電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、活物質を保持して集電作用を行う電池用電極芯板を製造する方法において、第1の成型型に配設した円錐型または多角錐型の多数のポンチ部と、第2の成型型に配設した前記ポンチ部に対応する凹形の多数のダイ部とにより、導電性を有する薄い金属平板を加圧成形加工して、前記金属平板に、その一面側に突出する中空の多数の突起部と、この各突起部の各間位置で前記突起部とは逆方向に湾曲する湾曲面部とを形成する第1の工程と、多数の前記突起部と前記湾曲面部とを形成した前記金属平板を化学エッチングまたは電解エッチングす

ることにより、前記各突起部の先端の薄肉部をそれぞれ腐食除去して多数の貫通孔を形成するとともに、全表面に腐食による無数の微細凹凸部を形成する第 2 の工程と、を有している。

【0011】この電極芯板の製造方法によれば、エッチング加工を施す簡単な工程を第 2 の工程として採用しているため、第 1 の工程では、先端部に必然的に薄肉部が形成される中空形状の突起部を単に加圧成形しさえすれば、第 2 の工程で薄肉部が腐食除去されて貫通孔が確実に形成される。従来のように薄い金属平板を穿孔工具で孔加工する場合には、高密度な配置で孔を穿孔することが困難であって、開口率も最大 20% 程度に止まり、しかも、バリが発生し易い。これに対し、本発明の電極芯板の製造方法では、貫通孔を 60% 程度の高い開口率で形成して高密度に配設できるとともに、エッチング液による腐食によりバリなどの鋭く尖った箇所が無くなり、内部ショートが発生のおそれのない高品質の電極芯板を極めて安価に、且つ量産性良く製造することが可能となる。

【0012】本発明の他の電池用電極芯板の製造方法では、第 1 の成型型に交互の配置で設けた円錐型または多角錐型の多数の第 1 のポンチ部および凹形の多数の第 1 のダイ部と、第 2 の成型型に設けた前記第 1 のポンチ部に対応する凹形の多数の第 2 のダイ部および前記第 1 のダイ部に対応する円錐型または多角錐型の第 2 のポンチ部とにより、導電性を有する薄い金属平板を加圧成形加工して、前記金属平板に、その両面側に交互に突出する中空の多数の突起部と、この各突起部の各間位置において前記突起部とは逆方向に湾曲する湾曲面部とを形成する第 1 の工程と、多数の前記突起部と前記湾曲面部とを形成した前記金属平板を化学エッチングまたは電解エッチングすることにより、前記各突起部の先端の薄肉部をそれぞれ腐食除去して多数の貫通孔を形成するとともに、全表面に腐食による無数の微細凹凸部を形成する第 2 の工程と、を有している。これにより、上記の製造方法と同様の効果を得られるのに加えて、両面側に突起部が交互に突出する電池用電極芯板を製造することができる。

【0013】上記発明における第 1 の工程は、第 1 の成型型と第 2 の成型型が平行に配置されたものを用いて、レシプロ運動で前記突起部と前記湾曲面部を形成することが可能である。あるいは共にローラプレス形態となって互いに係合しながら回転する第 1 の成型型と第 2 の成型型との間に、一定速度で移送される金属平板を導入して、前記金属平板に中空の多数の突起部と前記突起部とは逆方向に湾曲する多数の湾曲面部とを連続的に形成するようにできる。これにより、高品質の電極芯板を大量生産することが可能となる。

【0014】また、上記発明において、第 2 の工程の終了後に、多数の突起部と湾曲面部とが形成された金属平

板を両面から加圧加工して、前記湾曲面部の一部分を平面状に加工することもできる。これにより、電極芯板の体積を小さくして高エネルギー密度化を図ることができる。

【0015】一方、本発明の製造方法により製造された電池用電極芯板は、導電性の金属平板に、一面側に突出する突起部と、この突起部の内部において前記金属平板の厚み方向に穿孔された貫通孔と、前記突起部の各間において突起部とは逆方向に向け湾曲した湾曲面部と、全表面に分布する多数の微細凹凸部とが設けられている。

【0016】この電極芯板は、湾曲面部を有していることによって平面部に比較して活物質との接触性が向上し、さらに、多数の微細凹凸部により活物質と電極芯板との結合度が向上すると共に電解液の保液性が向上する。さらに、貫通孔によって電極芯板の両面の活物質粒子間が直接接続されて活物質の接着強度が向上するとともに、電解液やガスが貫通孔を介して流通し易い。したがって、この電極芯板を用いた電極板は、集電性および活物質の保持能力が共に高く、また、エッチング加工を施して形成されることから、バリや尖った箇所が優先的に溶けて消滅し、内部ショートが発生が抑止される。

【0017】また、本発明の他の製造方法により製造された電池用電極芯板は、導電性の金属平板に、両面側に交互に突出する突起部と、この突起部の内部において前記金属平板の厚み方向に穿孔された貫通孔と、前記各突起部の基幹部において突起部とは逆方向に向け湾曲した湾曲面部と、全表面に分布する多数の微細凹凸部とが設けられている。この電極芯板は、先の電極芯板の効果に加えて、両側に突起部を有しているため、活物質の保持能力がさらに向上する利点がある。

【0018】上記の電極芯板において、多数個の貫通孔が格子状の二次元的配置で規則的に分布している構成とすることが好ましい。これにより、活物質の保持能力が全体にわたり均等となり、高い集電性を得られる。

【0019】また、貫通孔の孔形状は円形または多角形とすることが好ましい。

【0020】また、電池用電極芯板の厚さ（金属平板の一面側の突起部または両面側の突起部を含む見かけの厚さ）が前記金属平板の元の厚さの 3 倍以下に設定することが好ましい。3 倍以上とした場合、活物質との接触状態としては好ましいが、電極板を加工するときの引っ張り強度が不足して、電極板の切れが発生したり、内部ショートが発生する原因になり易い。さらに、前記電池用電極芯板の厚さを $X \mu m$ 、開孔率を $Y\%$ としたとき、 $20 \leq X \leq 50$ であり、かつ $Y \leq X + 10$ であるように構成すると好適である。

【0021】また、金属平板を構成する導電性材料は、Fe, Cu, Ni, Al のいずれかの金属またはこれらの金属を主体とする合金のいずれかとすることが好ましく、さらに、金属平板を構成する導電性材料は、これに

10

20

30

40

50

含まれる不純物元素である S i , C がそれぞれ 0 . 2 w t % 以下に制限されていることが好ましい。これにより、活物質の利用率の低下などを防止することができる。

【0022】また、金属平板を構成する導電性材料は、その少なくとも一部分が金属材料、無機物または有機物のうちのいずれかの別材料と一体化されていることが好ましい。これにより、電解液による腐食などを防止して耐久性を高めることができる。

【0023】また、本発明の電池は、本発明の電池用電極芯板の両面から活物質を充填して電極板を形成し、この電極板を少なくとも正極板または負極板のいずれかとして構成した。この電池は、集電性が高く、内部ショートが発生のおそれが少なく、高エネルギー密度化を達成できるものとなる。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0025】図1は本発明の第1の実施の形態に係る電極芯板の製造方法における第1の工程を具現化した加圧成形加工装置を示す正面図で、図2は図1のA部の拡大断面図である。この実施の形態では、共にローレット形態となった第1の成型型1および第2の成型型2を用いて、ロータリープレス方式により電極芯板を連続的に製造する場合を例示してある。第1の成型型1の周面には、四角錐形状のポンチ部3が所定の格子状の配置で形成されている。これに対し第2の成型型2の周面には、ポンチ部3が入り込むことのできるダイ部4がポンチ部3に対応した配置で多数形成されている。電極芯板の素材となる金属平板7としては、金属箔などのシート状の金属薄板、例えば厚さ25 μ mの金属アルミニウム薄板などが用いられる。この金属平板7の素材の詳細については後述する。金属平板7は、図1の矢印方向に回転する第1の成型型1と第2の成型型2との間に導入されて、図2に示すように、深絞り加工に類似した加圧成形加工を施される。つぎに、この加圧成形加工について、図3(a)～(c)を参照しながら以下に説明する。

【0026】図3はロータリープレス部を平面に展開した加工図であり、その(a)は、金属平板7が両成型型1, 2の係合部分に導入される直前の状態を示し、

(b)は金属平板7が両成型型1, 2の係合部分間に導入され始めた状態を示す。(b)に示すように、金属平板7は、第1の成型型1のポンチ部3に押し下げられることにより、第2の成型型2のダイ部4に沿って曲げられながら押し込まれていき、ポンチ部3およびダイ部4に対応する四角錐形状の凹み8が形成される。なお、ポンチ部3およびダイ部4は、この実施の形態において四角錐形状としたが、四角錐以外の多角錐や円錐の形状であってもよい。

【0027】図3(c)は両成型型1, 2におけるポン

チ部3とダイ部4とが最も接近した係合状態の部分を示す。このとき、金属平板7には、図4の平面図および図5の拡大縦断面図にそれぞれ示すように、多数のポンチ部3およびダイ部4によって外形が四角錐形状で、且つ中空の突起部9が格子状の配置で形成される。この中空の突起部9の先端つまり下端には、一般に微小孔10が形成され、突起部9の下端近傍部分には薄肉部11が、かつ薄肉部11の上方周囲には傾斜面部12がそれぞれ形成される。さらに、隣接する各二つの突起部9の間の部分は、図3(c)に示すように、隣接する各二つのポンチ部3に沿って第1の成型型1における各ポンチ部3間の空間13内にせり上げられ、突起部9に対し反対方向に向け湾曲する湾曲面部14が形成される。この外形が四角錐形状であって中空の突起部9は、第1の成型型1および第2の成型型2にそれぞれ設けられたポンチ部3およびダイ部4の配置に対応して、図4に明示するように、格子状に規則的に分布した二次元形状に多数配設される。

【0028】上記の中空の突起部9および湾曲面部14が多数配設された金属平板7は、第2の工程においてエッチング加工される。それにより、図6(a)の縦断面図および同図(b)の平面図に示すように、突起部9における薄肉部11が腐食除去されることにより、微小孔10が貫通孔17に拡大変形されるとともに、湾曲面部14および傾斜面部12には、その部分の拡大図である図6(c)に示すように、エッチング液による腐食によって多数の微細凹凸部18が形成される。

【0029】これにより、本発明の第1の実施の形態に係る電極芯板19が出来上がる。なお、エッチング加工により、図6(a)に示すように、傾斜面部12はエッチング液により腐食されて僅かながら薄肉化するとともに、貫通孔17の孔縁のエッジ部は丸みを帯びた形状となり、電極芯板19には、その全体にわたって鋭く尖った形状を有する箇所が存在しなくなる。なお、エッチング加工に先立って、別の機械的な手段によって突起部9の先端部分のみを予め除去する方法を使用することも有効である。あるいは、エッチング加工後に上下から加圧加工して湾曲面部14の一部を平面状としてもよい。

【0030】上記エッチング加工は化学エッチングまたは電解エッチングにより行われるが、その好ましいエッチング条件について説明する。金属平板7がこの実施の形態のアルミニウム薄板である場合には、エッチング液として40%の苛性カリウム水溶液を用いて、このエッチング液に常温で2分間浸漬させる。また、金属平板7が銅の薄板である場合には、エッチング液として20%の塩化第2鉄水溶液を用いて、このエッチング液に12分間浸漬させる。さらに、金属平板7が鉄の薄板である場合には、塩化第2鉄と硝酸とをそれぞれ50%の割合で混合したエッチング液を用いて、このエッチング液に10分間浸漬させる。

【0031】図7(a)は本発明の第2の実施の形態に係る電極芯板の製造方法における第1の工程を具現化した加圧成形加工装置を示す縦断面図を示す。この加工装置は、第1の実施の形態と同様に、図1で示したようなローレット形態となった第1の成型型20および第2の成型型21を用いて、ロータリープレス方式により電極芯板を連続的に製造する場合を、平面に展開した図として例示してある。第1の成型型20の周面には、基面部22aから下方へ突出する四角錐形状のポンチ部23aが格子状の配置で多数形成されているとともに、隣接する各二つのポンチ部23aの各間の中間位置に、ポンチ部23aの先端に対応する形状に基面部22aより凹んだダイ部24aがそれぞれ形成されている。一方、第2の成型型21は第1の成型型20を上下反転させた形状になっている。すなわち、第2の成型型21の周面には、基面部22bから上方へ突出して第1の成型型20のダイ部24aに入り込むことのできる四角錐形状となったポンチ部23bが格子状の配置で多数形成されているとともに、ポンチ部23bの各中間部に、第1の成型型20のポンチ部23aの先端を入り込ませることのできる四角錐形状となったダイ部24bが基面部22bより凹設されている。

【0032】金属平板7は、第1の成型型20と第2の成型型21との間に導入されて、それらの互いに対応するポンチ部23a、23bとダイ部24b、24aとによって深絞り加工に類似した加圧成形加工を施されて、図7(b)に示すように、それぞれ外形が四角錐形状で、且つ中空の突起部27が両面側に交互に、且つ格子状の配置で形成される。これら中空の突起部27の先端部分には薄肉部28が、且つ薄肉部28の周囲には傾斜面部29がそれぞれ形成される。さらに、各傾斜面部29の周囲部分には、上下の成型型20、21の各々の基面部22a、22bの間の空間31内で折り曲げられて湾曲面部30が形成される。なお、この製造方法では、突起部27の先端には微小孔が形成される場合と形成されない場合とがある。

【0033】上記の中空の突起部27および湾曲面部30が多数配設された金属平板7は、第2の工程においてエッチング加工される。それにより、図7(c)の縦断面図に示すように、突起部27の薄肉部28が腐食除去されることにより、貫通孔33が形成されるとともに、湾曲面部30および傾斜面部29には、図示していないが、第1の実施の形態と同様に、エッチング液による腐食によって多数の微細凹凸部が形成される。それにより、本発明の第2の実施の形態の電極芯板32が出来上がる。なお、エッチング加工により、貫通孔33の孔縁のエッジ部は丸みを帯びた形状となり、電極芯板32には、その全体にわたって鋭く尖った形状を有する箇所が存在しなくなる。

【0034】図8(a)は本発明の第3の実施の形態に

係る電極芯板の製造方法における第1の工程を具現化した加圧成形加工装置を示す縦断面図を示し、この加工装置では、第1および第2の実施の形態のロータリープレス方式に代えて、レシプロ方式により電極芯板を製造する場合を例示してある。加圧プレート34の下面には、下端部に四角錐形状の先端部38を有する多数本のニードルピン37が格子状の配置で固着されており、この加圧プレート34は、金属平板7が矢印方向に一定長さだけ移送されて位置決めされた時点で、所定距離だけ下降して各ニードルピン37の各々の先端部38を金属平板7に対し押し付けてプレス加工を行う。

【0035】そののちに、加圧プレート34が上昇してニードルピン37の先端部38が金属平板7から抜脱すると、金属平板7のつぎの未加工部が加圧プレート34の下方の所定位置に移送されて位置決めされ、続いて加圧プレート34が下降してプレスする工程を繰り返す。なお、図8(a)には金属平板7を支持する受け台の図示を省略してある。

【0036】上記の加圧成形加工を経ることにより、金属平板7には、図8(b)に示すように、前記先端部38によって外形が四角錐形状で、且つ中空の突起部39が格子状の配置で形成される。これら中空の突起部39の先端には小径孔40が穿設され、先端近傍部分には薄肉部41が、且つ薄肉部41の上方周囲には傾斜面部42がそれぞれ形成される。さらに、傾斜面部42の上方周囲には、コーナール部43が形成される。

【0037】上記の中空の突起部39およびコーナール部43が多数配設された金属平板7は、第2の工程においてエッチング加工される。それにより、図8(c)の縦断面図に示すように、突起部39における薄肉部41が腐食除去されることにより、小径孔40が拡大変形されて貫通孔44が形成されるとともに、全表面には、図示していないが、第1および第2の実施の形態と同様に、エッチング液による腐食によって多数の微細凹凸部が形成され、本発明の第3の実施の形態の製造方法による電極芯板47が出来上がる。この電極芯板47においても、エッチング加工により、貫通孔44の孔縁のエッジが丸みを帯びた形状となり、全体的に鋭く尖った形状を有する箇所は存在しなくなる。

【0038】上記第1ないし第3の実施の形態のいずれの製造方法においても、第2の工程としてエッチング加工を採用したことにより、第1の工程では、先端部に必然的に薄肉部11、28、41が形成される中空形状の突起部9、27、39を単に加圧成形しさえすれば、第2の工程で薄肉部11、28、41が腐食除去されて貫通孔17、33、44が確実に形成される。これにより、本発明の電極芯板19、32、47の製造方法では、貫通孔17、33、44を60%程度の高い開口率で形成して高密度に配設できるとともに、エッチング液による腐食によりバリなどの鋭く尖った箇所を無くした

高品質の電極芯板 19, 32, 47 を極めて安価に、且つ量産性良く製造できる。これに対し、薄い金属平板を穿孔工具で孔加工する場合には、高密度な配置で孔を穿孔することが困難であって、開口率も最大 20% 程度に止まり、しかも、バリが発生し易い。

【0039】また、本発明の製造方法によって得られた電極芯板 19, 32, 47 は、いずれも多数の微細凹凸部 18 を全表面に有することになり、また貫通孔 17, 33, 44 が設けられ、且つ鋭く尖った形状の箇所がない点において共通しており、以下に、第 1 の実施の形態

による電極芯板 19 を用いた電極板および電池について説明するが、他の電極芯板 32, 47 についても同様の効果を得られるのは勿論である。

【0040】上記の電極芯板 19 を用いて電極板を作製したのち、電池としての性能評価の実測を行った。以下に、この点について説明する。図 9 は電極芯板 19 に両面から活物質 48 を充填して構成した電極板 49 を示す縦断面図であり、図 10 はこの電極板 49 を正極および負極に用いて構成した電池 50 を示す。この電池 50 としては、リチウムイオン二次電池に実施した例について

説明する。

【0041】先ず、この電池 50 に用いた電極芯板 19 について説明する。正極用の電極芯板 19 としては第 1 の実施の形態で説明したアルミニウムを用いた。負極用の電極芯板 19 としては、厚さ $20\mu\text{m}$ の金属銅 (Cu) を用いて、第 1 の実施の形態のアルミニウムの場合と同様の方法で製作したものをを用いた。なお、銅の場合は第 2 の工程のエッチング加工を硝酸溶液で行った。このアルミニウムおよび銅を素材とする各電極芯板 19 は、第 1 の工程の加圧成形に際して、それぞれ開孔寸法が

一辺 1.0mm の角錐で頂角 60° のポンチ部 3 を有する第 1 の成型型 1 を用いて金属平板 7 上に加圧成形したとき、先端部分 $0.1\sim 0.5\text{mm}$ において一辺 0.3mm 以下の開孔が得られ、この加圧成形したときの開孔率は 2% 以下であった。その後第 2 の工程においてエッチング加工することにより、開孔率は約 30% 程度に上昇した。なお、エッチング後の開孔率は、電極芯板 19 の強度上、30% 以下が望ましい。

【0042】上述の電極芯板 19 を用いて電極板 49 および電池 50 を製作した。すなわち、正極板 49 A は、 LiCoO_2 、アセチレンブラックよりなる導電剤およびフッ素樹脂結着剤などをペースト状に混合した活物質 48 を、アルミニウム製の電極芯板 19 に塗着し、これを乾燥およびプレス加圧したのちに、切断により所定の寸法に成形して構成した。なお、この正極板 49 A には電池 50 の正極端子 51 と接続が可能となるようにリード (図示せず) を取り付けた。セパレータ 52 は厚さが $27\mu\text{m}$ のポリエチレン微多孔膜を用いた。負極板 49 B は、球状の黒鉛にスチレンブタジエンラバー (SBR) 結着剤とカルボキシメチルセルロース (CMC) 増

粘剤などを添加してペースト状とした活物質 48 を、銅を素材とする電極芯板 19 に塗着し、これを乾燥およびプレス加圧したのちに、切断により所定の寸法に成形して構成した。

【0043】次に正極板 49 A と負極板 49 B とを、セパレータ 52 を介在させて渦巻き状に巻回した状態で金属外装缶 53 に収納し、電解液 (図示せず) を注入した。

【0044】そして、密閉電池のキャップ部である正極端子 51 と正極板 49 A とをアルミニウムリード片 (図示せず) で接続するとともに、外装缶 53 の負極端子 54 と負極板 49 B との接続をニッケルリード片 (図示せず) で行った。電解液としては、エチレンカーボネート (EC) - ジエチルカーボネート (DEC) をモル比で 1:3 の割合に配合したものに 1mol/l の濃度の六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を溶解したものをを用いた。この電解液を電池内に注液し、通常のレーザ封口により金属外装缶 53 を封口板 57 により封口して密閉電池 50 とした。この電池 50 は、電池重量が約 18g であって、 620mAh の電池容量を有する。いま、この電池 50 を本発明に係る電池 A とする。

【0045】この本発明の電池 A と性能比較を行うために、従来例として電池 B, C, D を作成した。電池 B は、金属箔を電極芯板として使用している点が本発明の電池 A と異なる。すなわち、正極用の電極芯板として厚さ $25\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を用いるとともに、負極用の電極芯板として厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔を用いて、正、負の電極板を構成した。

【0046】電池 C は、パンチングメタルを電極芯板として使用している点が本発明の電池 A と異なる。すなわち、正極用の電極芯板として、厚さ $30\mu\text{m}$ で $2\text{mm}\phi$ の穴を有する開孔率 20% のアルミニウム製のパンチングメタルを用いるとともに、負極用の電極芯板として、厚さ $25\mu\text{m}$ で $2\text{mm}\phi$ の穴を有する開孔率 20% の銅製のパンチングメタルをそれぞれ用いて、正、負の電極板を構成した。

【0047】電池 D は、特開平 7-130370 号公報および特開平 7-335208 号公報などに記載の穴開き波形加工基板を電極芯板に使用している点が本発明の電池 A と異なる。すなわち、正極用の電極芯板として、厚さ $50\mu\text{m}$ の金属平板の両面に機械加工による穴加工によって生ずるバリを形成し、且つ波形に成形したアルミニウム製の穴開き波形加工基板を用いるとともに、負極用の電極芯板として、厚さ $35\mu\text{m}$ の芯材に両面に機械加工による穴加工によって生ずるバリを形成し、且つ波形に成形した銅製の穴開き波形加工基板を用いて、正、負の電極板を構成した。なお、電池 B, C, D における電極芯板以外の電池構成については電池 A と同様とした。

【0048】上述のような電極芯板の種類が互いに異な

る 4 種類の電池 A, B, C, D を製作して、それらの各電極芯板における電極板としての実際の性能を比較評価した。まず、各電池における初期状態での標準的な電池特性を調べた。その結果、充放電電圧および放電容量については、4 種類の電池 A, B, C, D 相互間に大きな差異は見当たらなかった。

【0049】つぎに、低温環境下での高率放電特性を評価した。充電は 20℃ の環境下で定電圧定電流充電

(4.2 V, max. 0.5 A, 2 時間) を行い、放電は 0℃ の低温環境下において 1 C mA (620 mA) で 10 の定電流放電で終止電圧を 3.0 V とした。その結果、4 種類の電池相互間で放電電圧や放電容量比率において差異が認められた。特に 0℃, 1 C mA の標準容量に対する放電容量比率では、その平均値として、電池 A で 92%, 電池 B で 84%, 電池 C で 86%, 電池 D で 87% の値が得られ、本発明の電池 A は、明らかに低温下での優れた高率放電性能を有していることが確認された。

【0050】ここで、本発明の電池 A は、構成上、他の 3 種の電池 B, C, D と比較して電極芯板 19 だけが相違するだけであるから、上記の低温放電特性の違いは電極芯板 19 により保持する活物質 48 の集電性の差異と考えられる。したがって、電池 A に用いた本発明の電極芯板 19 は最も集電性に優れていると考えられる。これは、本発明の電池 A の電極芯板 19 が湾曲面部 14 を有していることにより単なる平板に比較して活物質 48 との接触状態が改善され、さらに、微細凹凸部 18 により活物質 48 の保持能力および電解液の保液性が向上し、活物質 48 の保持能力の向上に伴って集電性が向上したためである。

【0051】さらに、4 種類の電池 A, B, C, D の充放電におけるサイクル寿命特性を調べた。試験条件としては、20℃ の環境下で定電圧定電流での充電 (4.2 V, max. 0.5 A, 2 時間) と定電流での放電

(0.5 C mA, 終止電圧 3.0 V) を繰り返し、初期容量の 20% の放電容量の低下を示した時点でのサイクル数をその電池の寿命と判定した。その結果、電池 A は 660 サイクルの寿命であるのに対し、電池 B は 480 サイクル、電池 C は 510 サイクル、電池 D は一部を除いて 530 サイクルの寿命であった。しかも、電池 D では、これらのうちの一部の電池において比較的初期に内部ショートという異常が認められた。

【0052】したがって、本発明の電池 A は、明らかにサイクル寿命性能についても優れた性能を有していることが確認された。これは、エッチング加工により電極芯板 19 の表面に形成された多数の微細凹凸部 18 によって電極芯板 19 と活物質 48 との密着性および結合力が格段に向上したことと、電解液の保液性が良いこととに起因するものと推察される。

【0053】また、上記の試験とは別に、電池の振動および衝撃試験を行った。ここで、振動試験は、初期充放

電サイクルを終えた 4 種類の電池 A, B, C, D に対して充放電を行いながら振動試験機で機械的な振動を継続して与える試験であり、衝撃試験は、一定の高さから試験電池を複数回落下させる試験である。これらの試験は、電池が内部ショートを起こし易いかどうかを判別しようとするものである。

【0054】この試験は、4 種類の電池 A, B, C, D について各々 5 個ずつ実施した。その結果、電池 A, B, C はいずれも異常が認められなかったが、電池 D については 5 個中の 2 個が内部ショートしたが、この電池 D は、先鋭なエッジを有するバリによって活物質の剥離抑制と導電性の向上とを図った電極芯板を用いていることから、必然的な結果になったものと推察される。この試験において、電極芯板 19 を用いた電池 A は内部ショートなどが発生するおそれの少ない信頼性の高いものであることが判明した。

【0055】さらに、4 種類の電池 A, B, C, D をドライエアー中で解体して電極板の状態を観察した結果、電池 A は、最も強固に電極芯板 19 に活物質 48 が保持されており、活物質 48 の保持能力が極めて高いことが確認できた。これは、上記の湾曲面部 14 および微細凹凸部 18 の存在によって活物質 48 に対する結合力が向上したことと、電極芯板 19 の表裏両面の活物質 48 の粒子が貫通孔 17 を通じて直接接続されることによって接着強度が向上したことによる。これに対して、特に電池 B における金属箔を電極芯板として用いた電極、そのなかで特に負極板としての銅箔は、全面に露出する状態となり、活物質の保持能力が最も劣っていたことが確認された。

【0056】なお、電池 A において上述の効果を確実に得るためには、図 6 および図 8 (c) に示すように、各電極芯板 19, 47 における片面側の突起部 9, 39 をそれぞれ含む見かけ厚さ、すなわち電極芯板 19, 47 の厚さ T が元の金属平板 7 の厚さ t の 3 倍以下であることが好ましく、一方、図 7 (c) に示すように、電極芯板 32 における両面側の突起部 27 を含む見かけ厚さ、すなわち電極芯板 32 の厚さ T が元の金属平板 7 の厚さ t の 3 倍以下であることが好ましい。見かけ厚さ T を 3 倍以上とした場合には、活物質 48 との接触状態の面では好ましいが、加圧成形工程において引っ張り強度が不足し、出来上がった電極芯板 19, 32, 47 に切れが生じたり、内部ショートを起こす原因になり易い。したがって、上述の 3 倍以下の値に設定するのが適正である。

【0057】また、電極芯板 19, 32, 47 の構成素材である導電性材料 (金属平板 7) として、実施の形態では、Al, Cu を例に説明したが、基本的には、Fe, Cu, Ni, Al のいずれかの金属、若しくはこれらの金属を主体とする合金のいずれかであれば良い。さらに、これら導電性材料中に含まれる不純物元素とし

て、特に Si, C がそれぞれ 0.2 wt % 以下に制限された材料であることが好ましい。これらの不純物元素がそれぞれ 0.2 wt % 以上に増えると、電池特性上、活物質 48 の利用率の低下やサイクル寿命の低下を招くことが判明した。

【0058】さらに、電極芯板 19, 32, 47 の構成素材である導電性材料は、その少なくとも一部分が、金属材料、無機物、有機物から選択した別の材料と一体化したものである場合には、電解液による腐食などを防止して耐久性を高めることができるなどの性能向上が得られ、電極芯板 19, 32, 47 としての特性を向上させることができる。例えば、異なる単一の金属平板同士を張り合わせて一体化したり、加工した金属平板 7 の表面をさらにメッキ処理して一体化したりする。特に、この一体化する金属材料は、通常の金属材料以外に無機物や有機物も有効である。これらの一体化により、電極芯板 19, 32, 47 としての特性を向上したり、腐食などを防止して耐久性を高めるなどの性能向上や新たな効果を付与することが可能になる。

【0059】なお、上記の実施の形態ではリチウムイオン二次電池に適用した場合を例示して説明したが、本発明は、その他に、例えばアルカリマンガン乾電池、リチウム一次電池などの各種の一次電池や、ポリマーリチウム電池、アルカリ蓄電池などの各種の二次電池にも適応可能なものである。

【0060】

【発明の効果】以上のように本発明の電池用電極芯板の製造方法によれば、エッチング加工を施す簡単な工程を第 2 の工程として採用したので、第 1 の工程では、先端部に必然的に薄肉部が形成される中空形状の突起部を単に加圧成形しさえすれば、第 2 の工程で薄肉部が腐食除去されて貫通孔が確実に形成される。従来のように薄い金属平板を穿孔工具で孔加工する場合には、高密度な配置で孔を穿孔することが困難であって、開口率も最大 20 % 程度に止まり、しかも、バリが発生し易い。これに対し、本発明の電極芯板の製造方法では、貫通孔を 60 % 程度の高い開口率で形成して高密度に配設できるとともに、エッチング液による腐食によりバリなどの鋭く尖った箇所が無くなり、内部ショートが発生のおそれのない高品質の電極芯板を極めて安価に、且つ量産性良く製造することか可能となる。

【0061】また、本発明の電池用電極芯板によれば、湾曲面を有していることによって平面部に比較して活物質との接触性が向上し、さらに、多数の微細凹凸部により活物質の結合度と電解液の保液性とが向上する。さらに、貫通孔によって電極芯板の両面の活物質粒子間が直接接続されて活物質の接着強度が向上するとともに、電解液やガスが貫通孔を介して流通し易い。したがって、この電極芯板を用いた電極板および電池は、集電性

および活物質の保持能力が共に高く、また、エッチング加工を施して形成されることから、バリや尖った箇所が存在しなく、内部ショートが発生のおそれがない。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の第 1 の実施の形態に係る電極芯板の製造方法における第 1 の工程を具現化した加工装置を示す正面図。

【図 2】図 1 の A 部の拡大断面図。

【図 3】同上装置の加圧成形過程を順に示したもので、(a) は、金属平板が両成形型の係合部分に導入される直前状態の断面図、(b) は金属平板が両成形型の間に導入され始めた状態の断面図、(c) は両成形型におけるポンチ部とダイ部とが最も接近した状態の断面図。

【図 4】同上実施の形態の第 1 の工程後の金属平板の平面図。

【図 5】同上実施の形態の第 1 の工程後の金属平板の拡大縦断面図。

【図 6】(a) は同上実施の形態の第 2 の工程を経て形成された電極芯板の縦断面図、(b) は同電極芯板の平面図、(c) 同電極芯板の微細凹凸部を示す一部の拡大図。

【図 7】(a) は本発明の第 2 の実施の形態に係る電極芯板の製造方法における第 1 の工程を具現化した加工装置を示す縦断面図、(b) は第 1 の工程後の金属平板の縦断面図、(c) は第 2 の工程を経て形成された電極芯板の縦断面図。

【図 8】(a) は本発明の第 3 の実施の形態に係る電極芯板の製造方法における第 1 の工程を具現化した加工装置を示す縦断面図、(b) は第 1 の工程後の金属平板の縦断面図、(c) は第 2 の工程を経て形成された電極芯板の縦断面図。

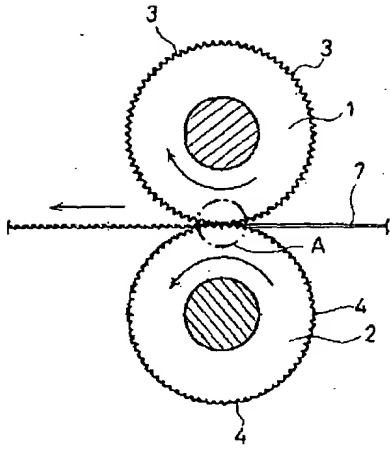
【図 9】本発明の電極芯板を用いて構成した電極板の縦断面図。

【図 10】本発明の電極芯板を用いて構成した電池の一部破断した斜視図。

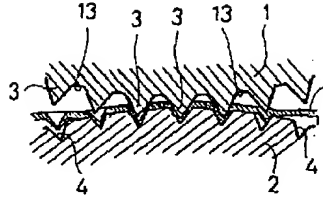
【符号の説明】

- 1, 20 第 1 の成形型
- 2, 21 第 2 の成形型
- 3, 23 a, 23 b ポンチ部
- 4, 24 a, 24 b ダイ部
- 7 金属平板
- 9, 27, 39 突起部
- 11, 28, 41 薄肉部
- 14, 30 湾曲面部
- 17, 33, 44 貫通孔
- 18 微細凹凸部
- 19, 32, 47 電極芯板
- 43 コーナアール部

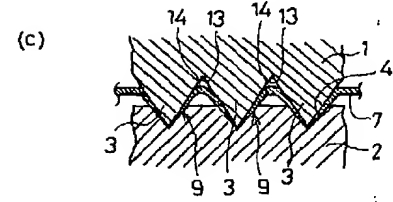
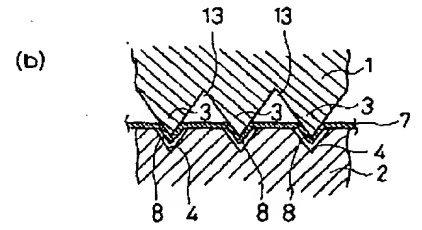
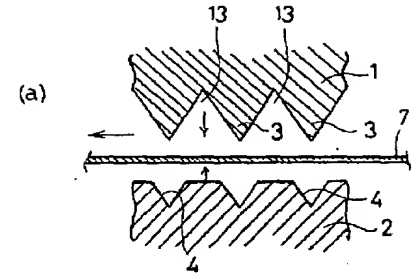
【図 1】



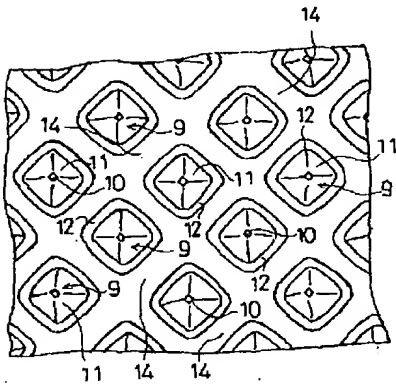
【図 2】



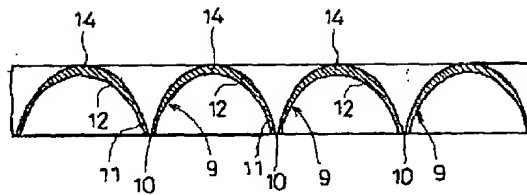
【図 3】



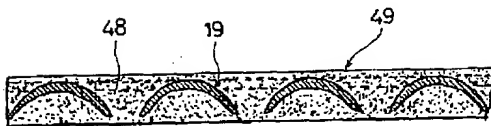
【図 4】



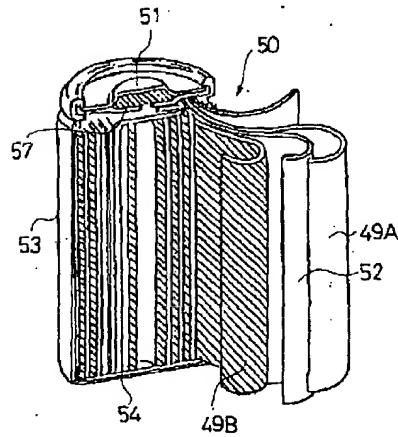
【図 5】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 小川 昌彦
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 森脇 良夫
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 中塚 三郎
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内